

# Prodn. of high-density detergent granules - by extrusion at high pressure of mixt. of water-soluble, -dispersible or -emulsifiable plasticisers and/or lubricants

Patent Number : WO9102047

International patents classification : B29C-059/00 C11D-017/06 C11D-011/00

## • Abstract :

WO9102047 A Prodn. of compacted granules for use in detergent compsns. is effected by prepg. a homogeneous premix contg. a plasticiser and/or lubricant, forcing the premix through a perforated die under a pressure of 25-200 bar, and cutting the extrudates into pieces corresp. to the predetermined granule size.

The plasticiser and/or lubricant is an aq. surfactant paste and is added to the premix in an amt. of 0.5-10wt.%. The premix has a free H<sub>2</sub>O content of 4-8wt.%. The H<sub>2</sub>O content may be kept low by adding moisture-binding ingredients, esp. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and/or zeolite, in anhydrous form. The premix is homogenised and extruded in a twin-screw extruder under a pressure of 80-180 bar. The cut extrudates are rounded (e.g., in a 'Marmorizer') while dusting with NaA zeolite, to produce granules with a dia. of 0.5-5 (esp. 0.8-3)mm. If necessary, the granules are dried in a fluidised-bed dryer at an air inlet temp. of up to 80 deg.C, corresp. to a granule temp. of 55-60 deg.C. Temp.-sensitive ingredients are added after drying, e.g., by spraying or as separate granules. The granules are used to prepare washing powders with a surfactant content of up to 35 (esp. 15-25)wt.%. USE/ADVANTAGE - The granules are useful for formulating high-density concd. washing powders. They have a high bulk density (above 700, esp. 850-980 g/l), are free-flowing and have good storage stability. (40pp Dwg.No.0/0)

EP-486592 B A process for the production of compacted granules for use in detergents, in which a homogeneous premix, to which a plasticiser and/or lubricant is added, is extruded through perforated dies under high pressures of 25 to 200 bar to form strands, the perforated dies having opening widths corresponding to the predetermined size of the granules, characterised in that a homogeneous, solid, free-flowing premix is extruded into a strand under high pressures of 25 to 200 bar and the strand, after emerging from the perforated die, is cut to the predetermined size of the granules by means of a cutting unit. (Dwg.0/0)

US5318733 A Compacted detergent granules are produced, using a homogeneous solid granular free-flowing premix contg. plasticiser or lubricant, by (a) extruding through a perforated die under 25-200 bar pressure to form plasticised strands; and (b) cutting to predetermined size using a cutting unit. Premix is extruded through a perforated die under 25-200 bar pressure. Granules has dia. 0.5-5 mm.

USE/ADVANTAGE - Have increased amt. of surfactant components. (Dwg.0/0)

US5382377 A Portional pressings of detergent are produced, by (a) extruding a homogeneous premix contg. a plasticiser or lubricant into strands through a perforated die under 25-200 bar pressure; and (b) pressing compacted granules obtd. under 1-300 bar pressure.

Opt. process includes (c) adding a dissolving on disintegrating aid to the prod. in amts. 15 wt. % or less after (b); and/or (d) adding paraffin oil, ester oil, higher alcohol or ether as desensitising agent to compacted granules before (b).

ADVANTAGE - Tablets are formed having density more than 1g per cub cm. (Dwg.0/0)

## • Publication data :

Patent Family : WO9102047 A 19910221 DW1991-10 \* DSNW:  
JP KR US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LU NL SE

**DE4010533**

A 19911010 DW1991-42 AP:

1990DE-4010533 19900402

EP-486592 A1 19920527 DW1992-22 C11D-017/06 Ger 40p FD:

Based on WO9102047 AP: 1990EP-0912777 19900731; 1990WO-

EP01247 19900731 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

JP05500076 W 19930114 DW1993-07 C11D-017/06 14p FD:

Based on WO9102047 AP: 1990JP-0512119 19900731; 1990WO-EP01247 19900731

**US5318733**

A 19940607 DW1994-22 B29C-059/00 10p

FD: Based on WO9102047 AP: 1990WO-EP01247 19900731;

1992US-0834251 19920409

EP-486592 B1 19940615 DW1994-23 C11D-017/06 Eng 17p FD:

Based on WO9102047 AP: 1990EP-0912777 19900731; 1990WO-

EP01247 19900731 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

DE59006160 G 19940721 DW1994-29 C11D-017/06 FD: Based

on EP-486592; Based on WO9102047 AP: 1990DE-5006160

19900731; 1990EP-0912777 19900731; 1990WO-EP01247

19900731

DE59101947 G 19940721 DW1994-29 C11D-017/00 FD: Based

on EP-523099; Based on WO9115567 AP: 1991DE-5001947

19910325; 1991EP-0906811 19910325; 1991WO-EP00567

19910325

ES2055441 T3 19940816 DW1994-34 C11D-017/06 FD: Based

on EP-486592 AP: 1990EP-0912777 19900731

**US5382377**

A 19950117 DW1995-09 C11D-017/00 10p

FD: Based on WO9115567 AP: 1991WO-EP00567 19910325;

1992US-0930672 19921202

Priority n°: 1990DE-4010533 19900402; 1989DE-3926253

19890809

Covered countries : 16

Publications count : 10

## • Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : CARDUCK F; JACOBS J; PAWELCZYK H;  
RAEHSE W; SMULDERS E; VOGT G; BOECKER M; KRUSE H;  
CARDUCK FJ

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Cited patents : DE2050560; DE22243

• Accession codes :

Accession N° : 1991-073523 [10]

Related Acc. N° : 1991-052058 1991-325211

Sec. Acc. n° CPI : C1991-031160

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-D03

Derwent Classes : A97 D25

• Update codes :

Basic update code : 1991-10

Equiv. update code : 1991-42; 1992-22;  
1993-07; 1994-22; 1994-23; 1994-29; 1994-34; 1995-09

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑩ DE 40 10 533 A 1

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 11 D 17/00**  
C 11 D 11/00  
// (C 11 D 17/00,  
3:32) C 11 D 1:02, 1:38,  
1:88, 3:12, 3:43, 3:395

⑳ Aktenzeichen: P 40 10 533.4  
㉑ Anmeldetag: 2. 4. 90  
㉒ Offenlegungstag: 10. 10. 91

DE 40 10 533 A 1

⑦ Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑧ Erfinder:  
Rähse, Wilfried, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Jacobs,  
Jochen, Dr., 5600 Wuppertal, DE; Kruse, Hans, 4052  
Korschenbroich, DE; Vogt, Günther, Dr., 4154  
Tönisvorst, DE; Smulders, Eduard, Dr., 4010 Hilden,  
DE; Böcker, Monika, Dr., 4000 Düsseldorf, DE

⑤4 Tablettierte Wasch- und/oder Reinigungsmittel für Haushalt und Gewerbe und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑤7 Beschrieben wird ein neues Verfahren zur Herstellung von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln für Haushalt und Gewerbe, insbesondere Textilwaschmitteln, in Form portionierter Preßlinge aus einem Haufwerk von Primäragglomeraten, enthaltend Inhaltsstoffe solcher Wasch- und/oder Reinigungsmittel, nach einem Mehrstufenverfahren, bei dem die wenigstens überwiegend festen feinteiligen Inhaltsstoffe im plastifizierten Zustand zunächst zu schütt- und rieselfähigen Granulaten hoher Dichte verarbeitet und diese gewünschtenfalls unter Zusatz weiterer Inhaltsstoffe und/oder Tablettierungshilfsmittel nachfolgend zu Preßlingen vorbestimmter Form und Größe verpreßt werden. Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Arbeitsstufe durch Strangpressen und Zerteilen der extrudierten Stränge Granulate aus wenigstens überwiegend festen Inhaltsstoffen der Wasch- und/oder Reinigungsmittel unter Zugabe von wasserlöslichen, wasseremulgierbaren und/oder wasserdispergierbaren Plastifizier- und/oder Gleitmitteln in fließfähiger oder pastöser Form bei derart beschränkten Flüssigkeitsanteilen im Gesamtgemisch hergestellt werden, daß die Plastifizierung des zu agglomerierenden Gutes nur unter Einsatz hoher Arbeitsdrucke bei der Granulatbildung bewirkt wird und die Schneidfähigkeit der frisch extrudierten Stränge sichergestellt ist und daß diese Granulate - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung zum rieselfähigen Gut - nachfolgend zu portionierten Preßlingen verpreßt werden.

DE 40 10 533 A 1

Die Erfindung beschreibt eine Neuentwicklung auf dem Gebiet der Wasch- und/oder Reinigungsmittel für Haushalt und Gewerbe, die als feste Wirkstoffmischung vorliegen und üblicherweise als Hauptkomponenten Tenside, sogenannte Builder, Waschalkalien, Bleichmittel und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe enthalten. Die Erfindung eröffnet dabei die Möglichkeit, Wirkstoffgemische dieser Art in Form portionierter Preßlinge — beispielsweise als Tabletten, Würfel oder dergleichen mit vorbestimmtem Rauminhalt — herzustellen und anzubieten, die sich gegenüber vergleichbaren Vorschlägen des Standes der Technik durch eine Vielzahl von Vorteilen auszeichnen. Die Erfindung betrifft insbesondere das Gebiet der Textilwaschmittel in neuartiger Anbietungsform unter Berücksichtigung gegenwärtiger Entwicklungstendenzen, beispielsweise im Bereich der Haushalts-Textilwaschmittel. Die erfindungswesentlichen Elemente werden im nachfolgenden dementsprechend an diesem Beispiel der Textilwaschmittel dargestellt, die erfindungsgemäße Lehre ist jedoch nicht auf dieses konkrete Anwendungsgebiet eingeschränkt.

Textilwaschmittel auf Basis tensidhaltiger Wirkstoffgemische nicht nur als Pulver oder feinkörniges Agglomerat, sondern in Form größerer portionierter Preßlinge anzubieten, ist eine alte Wunschvorstellung, die mehrfachen Niederschlag gerade auch in der Literatur für Haushaltswaschmittel gefunden hat. In der Praxis haben sich Textilwaschmittel in portionierter Form, beispielsweise in der Form von Tabletten, Würfeln und dergleichen insbesondere für das Gebiet der maschinellen Haushaltswäsche nicht wirklich durchsetzen können. Der vielgestaltige Anforderungskatalog an die zu erfüllenden Vorbedingungen solcher portionierten Anbietungsformen ist komplex und in sich widersprüchlich. Beispielhaft seien die folgenden Anforderungen aufgezählt: Der portionierte Preßling muß nicht nur über beträchtliche Zeiträume hinweg lagerstabil ausgebildet sein, er muß während des gleichen Zeitraumes hinreichende Stabilität gegen Schlag- und Stoßbeanspruchung ohne Zerfall überstehen können, wie sie üblicherweise beispielsweise beim Transport als Regelbeanspruchung oder beim versehentlichen Fallenlassen in der Handhabung auftreten können. Diese Anforderungen sollte der als Portionspackung geformte Raumkörper nicht nur unmittelbar nach der Herstellung unter idealisierten Bedingungen, insbesondere der Luftfeuchtigkeit, aufweisen, das bestimmungsgemäß feuchtigkeitsreaktive trockene Wirkstoffgemisch soll in der Raumform des portionierten Preßlings bis zum Zeitpunkt des Einsatzes ein hinreichendes Ausmaß dieser Festigkeitseigenschaften beibehalten. Insbesondere gilt das natürlich auf für den Restgehalt einer angebrochenen Packung solcher portionierten Raumkörper bis zum Aufbrauch einer Packung. Im praktischen Einsatz muß sich dann aber das feste Wirkstoffgemisch unter dem Einfluß des Waschwassers rasch und zuverlässig so auflösen, wie das der Verbraucher von den heute handelsüblichen Textilwaschmitteln in Pulverform gewohnt ist. Es muß dabei gewährleistet sein, daß tatsächlich die vollständige Auflösung des gegenüber dem Pulverpartikel großen portionierten Preßlings in den maschinell vorgegebenen Zeiträumen stattfindet. Diese Forderung muß auch dann erfüllbar sein, wenn im praktischen Einsatz Arbeitsbedingungen gewählt werden, die für den Auflösevorgang des portionierten Preßlings an sich extrem ungünstig sind.

Der jüngste druckschriftliche Stand der Technik beschäftigt sich mit der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung und ihren besonderen Schwierigkeiten. Verwiesen wird auf die europäische Patentanmeldung 03 28 880 (A1), die die Herstellung von Wirkstoffgemischen auf Basis synthetischer organischer Detergentien (Tenside) und zugehöriger hydratisierbarer Buildersalze in extrudierter Strang- bzw. Stäbchenform beschreibt sowie darüber hinausgehend schildert, aus diesen primär gewonnenen strangförmigen Extrudaten durch leichtes Verpressen portionierte Produkte in "patty form" herzustellen. Die Dimensionen des portionierten Raumkörpers werden dabei so bemessen, daß eine Tablette — gegebenenfalls auch etwa eine halbe Tablette — den Waschmittelbedarf eines maschinellen Waschvorgangs erfüllen. Die Lehre dieser Druckschrift schildert die oben nur angedeuteten vielgestaltigen Schwierigkeiten für die Angebotsform derart portionierter Textilwaschmittel. Die im Rahmen dieser Druckschrift gefundene technische Lösung sieht die folgenden essentiellen Elemente vor: Sowohl in der ersten Verfahrensstufe der strangförmigen Extrusion des Wirkstoffgemisches als auch in der nachfolgenden Vereinigung dieser Extrudate zur patty form wird mit vergleichsweise hoch-wasserhaltigen Wirkstoffgemischen gearbeitet, die den Einsatz extrem niedriger Verformungsdrücke ermöglichen. Als Druckbereich für die Extrusion werden 0,1 bis 0,5 kg/cm<sup>2</sup> angegeben, der gleiche Druckbereich soll bei der Vereinigung des primär gewonnenen Strangextrudats zur patty-artigen Raumform eingesetzt werden. Ermöglicht werden diese niederen Drücke durch Mitverwendung von Wasser im Wirkstoffgemisch in solchem Überschuß, daß praktisch unter Normalbedingungen das Feststoffgemisch plastifiziert wird und in dieser Form kohärente und sogar flexible Eigenschaften zeigt. Die Dichte solcher 20 bis 35% Wasser enthaltenden Wirkstoffmischungen wird mit etwa 0,7 bis 0,8 g/cm<sup>3</sup> angegeben. Die portionierten Formkörper sollen dann einzeln in aufreißbare Polymerfolien, insbesondere PVC-Folien eingehüllt werden.

Zur technischen Lösung der vergleichbaren Aufgabe, Wasch- und/oder Reinigungsmittel in lagerstabiler portionierter und gleichwohl gebrauchsfähiger Form zur Verfügung zu stellen, geht die Lehre der Erfindung einen völlig neuen Weg. Sie baut dabei auf Erkenntnissen auf, die Gegenstand der älteren Patentanmeldung P 39 26 253.7 (D 8813) "Verdichtete Wasch- und Reinigungsmittel in Granulatform, Verfahren zu ihrer Herstellung und Anwendung des Verfahrens ..." beschreiben sind. Der Gegenstand der Lehre dieser älteren, nicht vorveröffentlichten Anmeldung ist integraler Bestandteil der hier jetzt offenbarten Lehre zur Gewinnung portionierter Preßlinge solcher Wasch- und/oder Reinigungsmittel auf Tensid/Builder-Basis, so daß zum Zwecke der vollständigen Erfindungsoffenbarung im nachfolgenden die technischen Elemente dieser älteren Anmeldung auch hier wiedergegeben werden. Kurz zusammenfassend kann zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung im Lichte der älteren Anmeldung das folgende gesagt werden:

Die Lehre der älteren Anmeldung betrifft eine neue technische Regel zur Herstellung fester und rieselfähiger Granulate von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln der angegebenen Art. Diese Granulate zeichnen sich durch Schüttgewichte von wenigstens etwa 700 g/l, insbesondere durch Schüttgewichte oberhalb 800 g/l aus, wobei üblicherweise die Schüttgewichte im Bereich von etwa 850 bis 1000 g/l liegen. Die Granulate sind unter

Mitverwendung möglichst geringer Mengen an Flüssigphase, insbesondere Wasser, durch Strangextrusion hergestellt und nachfolgend durch Wasserentzug zusätzlich aufgetrocknet. Es fällt in diesem Verfahren ein trockenes Granulat Korn hoher Dichte und hoher Festigkeit an, das eine vergleichsweise hohe Lagerbeständigkeit gegenüber den Umgebungsbedingungen der Praxis besitzt, bei Einführung in das Wasserbad gleichwohl aber die erwünschte rasch zerfallende Kornstruktur aufweist. Die Lehre der vorliegenden Erfindung geht von der zusätzlichen Erkenntnis aus, daß sich Granulate dieser in der älteren Anmeldung geschilderten Art besonders für eine nachfolgende Kompaktierung zu größeren portionierten Preßlingen eignen, die ihrerseits die an solche portionsweise verpreßten Raumkörper zu stellenden Bedingungen überraschend gut erfüllen: Gute Lagerfähigkeit unter Bewahrung einer hohen Stoß- und Schlagfestigkeit, ohne daß es der Einhüllung des individuellen Raumkörpers in eine wasserdampfdichte Folie bedürfte, Möglichkeit des raschen Zerfalls des z. B. in Tablettenform portionierten Preßlings aus dem Granulathaufwerk bei Kontakt mit der wäßrigen Phase und weiterführender Zerfall der individuellen Granulat Körner im Sinne der Lehre der älteren Anmeldung.

Über die bisher dargestellten technischen Möglichkeiten hinausführend eröffnet die Lehre der Erfindung die Möglichkeit, portionierte Wasch- und/oder Reinigungsmittel auf Tensid/Builder-Basis mit Dichten oberhalb von  $1 \text{ g/cm}^3$ , und zwar dabei durchaus deutlich oberhalb von 1 einzustellen. Die Raumgewichte der portionierten Preßlinge können beispielsweise im Bereich von etwa  $1,1 \text{ g/cm}^3$  bis nahezu zur theoretischen Dichte des Wertstoffgemisches liegen, wobei dem Dichtebereich von etwa  $1,2$  bis  $1,5 \text{ g/cm}^3$  besondere Bedeutung zukommt. Gebrauchsfähige Textilwaschmittel, beispielsweise für den Gebrauch in der Haushaltswaschmaschine, dieser Art sind bisher nicht bekannt. Die portionierten Waschmittelformlinge gemäß der Erfindung können bei der Beladung der Maschine dem Textilgut unmittelbar zugegeben werden, ihre Einspülung über eine getrennte Kammer ist nicht mehr erforderlich. Es erübrigen sich damit auch die heute in breitem Umfange üblichen Dosierkörper, die zur Aufnahme von pulverförmigem Waschmittel gedacht sind und zusammen mit dem zu waschenden Textilgut unmittelbar in die Maschine eingegeben werden. Es leuchtet ein, daß darüber hinaus aufgrund der Anhebung der Dichte des Waschmittelgemisches in der erfindungsgemäßen portionierten Form den Forderungen des Umweltschutzes nach geringerem Verpackungsanteil nochmals in verbesserter Weise entsprochen werden kann.

#### Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln für Haushalt und Gewerbe, insbesondere Textilwaschmitteln, in Form portionierter Preßlinge aus einem Haufwerk von Primäragglomeraten, enthaltend Inhaltsstoffe solcher Wasch- und/oder Reinigungsmittel, nach einem Mehrstufenverfahren, bei dem die wenigstens überwiegend festen feinteiligen Inhaltsstoffe im plastifizierten Zustand zunächst zu schütt- und rieselfähigen Granulaten hoher Dichte verarbeitet und diese gewünschtenfalls unter Zusatz weiterer Inhaltsstoffe und/oder Tablettierhilfsmittel nachfolgend zu Preßlingen vorbestimmter Form und Größe verpreßt werden. Das erfindungsge-

mäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Arbeitsstufe durch Strangpressen und Zerteilen der extrudierten Stränge Granulate aus wenigstens überwiegend festen Inhaltsstoffen der Wasch- und/oder Reinigungsmittel unter Zugabe von wasserlöslichen, wasseremulgierbaren und/oder wasserdispergierbaren Plastifizier- und/oder Gleitmitteln in fließfähiger oder pastöser Form bei derart beschränkten Flüssigkeitsanteilen im Gesamtgemisch hergestellt werden, daß die Plastifizierung des zu agglomerierenden Gutes nur unter Einsatz hoher Arbeitsdrücke bei der Granulatbildung bewirkt wird und die Schneidfähigkeit der frisch extrudierten Stränge sichergestellt ist, woraufhin diese Granulate — gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung zum rieselfähigen Gut — zu portionierten Preßlingen verpreßt werden.

Unter dem Begriff der hohen Drücke bei der Herstellung der Primäragglomerate sind insbesondere Arbeitsdrücke oberhalb 30 bar und vorzugsweise solche oberhalb 50 bar zu verstehen, wobei Arbeitsdrücke im Bereich bis etwa 200 bar, insbesondere Drücke des Bereichs von etwa 80 bis 180 bar für den Granuliertvorgang charakteristisch sind. Besonders geeignete Plastifizier- und/oder Gleitmittel für diese erste Arbeitsstufe der Granulierung sind pastöse bis fließfähige Zubereitungen auf Basis wasserlöslicher bzw. wasseremulgierbarer Polymerverbindungen und/oder tensidischer Komponenten, wobei hochkonzentrierte, insbesondere wäßrige Zubereitungsformen mit Schmiercharakter dieser Inhaltsstoffe bevorzugt sein können.

Die aus diesen primär gewonnen Granulaten herzustellenden portionierten Preßlinge sollen in ihrer Dichte dem Granulatschüttgewicht wenigstens etwa gleichen, vorzugsweise aber darüber liegen. Auch bei der Herstellung dieser portionierten Preßlinge werden im zuvor angegebenen Sinne hohe Arbeitsdrücke eingesetzt, die dementsprechend in der Regel wenigstens  $0,01 \text{ kN/cm}^2$ , vorzugsweise wenigstens  $0,1 \text{ kN/cm}^2$  betragen. Geeignet sind im allgemeinen Preßdrücke im Bereich von etwa  $0,01$  bis  $3 \text{ kN/cm}^2$ , vorzugsweise solche von etwa  $0,05$  bis  $1,5 \text{ kN/cm}^2$  und insbesondere Drücke im Bereich von etwa  $0,1$  bis  $1 \text{ kN/cm}^2$ .

Einzelheiten sowohl zu der ersten Verfahrensstufe der Granulierung als zur zweiten Verfahrensstufe der Ausbildung der portionierten Preßlinge aus einem Primäragglomerate im Haufwerk enthaltenden Einsatzmaterial werden im nachfolgenden noch beschrieben.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform die als portionierte Preßlinge ausgebildeten Wasch- und/oder Reinigungsmittel für Haushalt und Gewerbe, insbesondere Textilwaschmittel, auf Basis miteinander verpreßter Primäragglomerate von Inhaltsstoffen solcher Wasch- und/oder Reinigungsmittel. Hier ist die erfindungsgemäße Lehre dadurch gekennzeichnet, daß diese Formkörper wenigstens überwiegend aus einem Haufwerk von kornförmigen Granulaten (Primäragglomerate) aufgebaut sind, die überwiegend feste und gegebenenfalls beschränkte Mengen flüssiger Inhaltsstoffe solcher Wasch- und/oder Reinigungsmittel in inniger Abmischung mit aufgetrockneten wasserlöslichen, wasseremulgierbaren und/oder wasserdispergierbaren Zusatzkomponenten enthalten, die in konzentrierter wäßriger oder wassermischbarer Flüssigphase Schmiercharakter besitzen.

Zu Einzelheiten auch dieser Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Lehre wird auf die nachfolgenden Angaben verwiesen.

# Die erste Arbeitsstufe der Granulatherstellung (Primäragglomerate)

Kern auch der erfindungsgemäßen Lehre ist das in der älteren Anmeldung P 39 26 253.7 (D 8813) geschilderte Granulationsverfahren, in dem feinteilige feste und gewünschtenfalls anteilsweise auch flüssige Inhaltsstoffe der jeweiligen Gesamtrezepitur zum verdichteten Granulat in neuartiger Weise aufgearbeitet werden. Dieses Verfahren kennzeichnet sich durch die folgenden Merkmale:

Das gegebenenfalls eingemischte flüssige Inhaltsstoffe enthaltende Gemisch der feinstteiligen Feststoffe wird unter Zusatz von wasserlöslichen, wasseremulgierbaren und/oder wasserdispergierbaren Plastifizier- und/oder Gleitmitteln, die mit Wasser und/oder wasserlöslichen Flüssigphasen aufbereitet sind, zu einer homogenen, formgebend verpreßbaren Masse aufgearbeitet. Diese Masse wird über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension strangförmig verpreßt, die austretenden verdichteten Materialstränge werden auf die vorbestimmte Granulatdimension abgelängt und zum kornförmigen rieselfähigen Granulat aufgetrocknet. Die primär gebildeten noch plastischen Granulatteilchen können gewünschtenfalls formgebend abgerundet werden, für ihren Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren ist das jedoch nicht erforderlich und in einer bevorzugten Ausführungsform sogar nicht einmal erwünscht. Erforderlichenfalls können die primär gebildeten noch plastischen Granulatteilchen vor, während und/oder nach ihrer Abrundung mit weiteren Wirkstoffen beaufschlagt werden. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann aber auch das zum kornförmigen rieselfähigen Granulat aufgetrocknete Material mit solchen zusätzlichen Komponenten beaufschlagt und/oder abgemischt werden. Hierbei ist es möglich, diese zusätzlichen Komponenten im wesentlichen gleichmäßig auf die Oberfläche des kornförmigen Granulats aufzutragen und/oder diese Zusatzkomponenten ihrerseits in Partikelform — beispielsweise ebenfalls in Granulatform — in das ausgebildete granulatförmige Gut einzumischen.

Das wesentliche Element dieser Verfahrensstufe der Granulatherstellung liegt in der gezielten Zubereitung und Umwandlung eines feinteilige feste, gewünschtenfalls auch begrenzte Mengen an flüssigen Komponenten enthaltenden Wirkstoffgemisches unter bestimmt ausgewählten Bedingungen und unter Einsatz ausgewählter Plastifizier- und/oder Gleitmittel zu einer homogenen, bei Anwendung hoher Drücke plastifizierbaren und kohärenten, verpreßbaren Masse.

Die bevorzugten Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind dabei pastöse bis fließfähige Zubereitungen auf Basis wasserlöslicher bzw. wasseremulgierbarer Polymerverbindungen und/oder auf Basis tensidischer Komponenten, wobei jeweils entsprechende wäßrige und/oder wassermischbare Zubereitungen besonders bevorzugt sind.

Die in den hier betroffenen Wasch- und Reinigungsmitteln stets vorliegenden tensidischen Komponenten, die im allgemeinen in Form ausgewählter und dem jeweiligen Einsatzzweck angepaßter Tensidkombinationen Verwendung finden, sind wichtige Hilfsmittel für die Granulation im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre. Die Erfindung macht sich die Tatsache zunutze, daß insbesondere hochkonzentrierte wäßrige Abmischungen solcher Tenside bzw. Tensidgemische ein Zustandsbild zeigen, das als pastenförmige oder gelartige Zube-

reitungsform mit Schmiercharakter bezeichnet werden kann. Diese gleit- bzw. schmiermittelartige und gleichzeitig plastifizierende Zustandsform wäßriger konzentrierter Tensidabmischungen kann wirkungsvoll zur Herstellung der Massenbeschaffenheit eingesetzt werden, wie sie unter Einsatz hoher Drücke zur formgebenden Verpressung des als Feststoffgemisch erscheinenden Wirkstoffgemisches in den ersten Verfahrensstufen der Homogenisierung und der formgebenden Verpressung sowie in der Ausbildung der plastifizierten Granulatrohlinge benötigt wird. Beim Auftrocknen bilden die so eingetragenen Tenside bzw. Tensidanteile bindemittelartig wirkende Deck- und Zwischenschichten aus, die mitverantwortlich für den Kornzusammenhalt sind. Andererseits beschleunigen und begünstigen diese Tenside dann aber auch wieder in der wäßrigen Flüssigphase den raschen Kornzerfall unter Auflösung, Emulgierung und/oder Dispergierung der kornbildenden Feinsteile.

Ebenso wie der Einsatz von tensidischen Komponenten ist die Mitverwendung von Polymerverbindungen in zahlreichen Wasch- und Reinigungsmitteln selbstverständliches technisches Handeln. Auf dem Gebiet der Textilwaschmittel können Polymerverbindungen beispielsweise als Gerüstsubstanzen mit der Fähigkeit zur Bindung von Wasserhärte Verwendung finden. Ein Beispiel hierfür sind die heute in nicht unbeträchtlichem Ausmaß eingesetzten Polymerverbindungen mit einem Gehalt an Carboxylgruppen, die auch in Salzform, z. B. als Alkalisalz, vorliegen können. Als Beispiele seien die Natrium- oder Kaliumsalze homopolymerer und/oder copolymerer Carbonsäureverbindungen genannt. Geeignete Homopolymere sind etwa Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polymaleinsäure. Geeignete Copolymere sind beispielsweise solche der Acrylsäure und Methacrylsäure bzw. Copolymere der genannten ungesättigten Säuren mit Vinylethern, Vinylestern und/oder anderen Comonomeren wie Acrylamid, Methacrylamid, Ethylen, Propylen oder Styrol. Aber auch für ganz andere Einsatzzwecke beispielsweise zur Verbesserung des Schmutztragevermögens einer wäßrigen Waschmittelflotte, werden Polymerverbindungen in Wirkstoffmischungen der hier betroffenen Art regelmäßig eingesetzt. Beispiele hierfür sind die Carboxymethylcellulose (CMC) und/oder Methylcellulose (MC).

Insbesondere hochkonzentrierte Zubereitungsformen solcher in der Regel wasserlöslicher, wasseremulgierbarer und/oder wasserdispergierbarer Polymerverbindungen zeichnen sich ebenso wie die zuvor erörterten tensidischen Zubereitungen durch einen ausgeprägten Schmiercharakter aus, der in den Verfahrensstufen der Homogenisierung, der Verdichtung unter Einsatz hoher Drücke und der formgebenden Verpressung die entscheidende Verarbeitungshilfe gibt. Gleichzeitig trocknen dann aber auch diese Polymerkomponenten bei der abschließenden Ausbildung des rieselfähigen Gutes zu Polymerfilmen auf, die einerseits den Zusammenhalt der Kornform fördern, andererseits bei Zugabe in insbesondere wäßrige Medien leicht wieder in den Zustand der Lösung bzw. Emulgierung und/oder Dispergierung übergehen.

Vergleichbare Zustandsbildner in den unterschiedlichen Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. des Einsatzes der erfindungsgemäß hergestellten Granulatkörner zeigen aber nicht nur die üblicherweise in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln eingesetzten Tenside bzw. Tensidgemische und Polymerverbindungen. Die Praxis kennt zahlreiche natürliche und/oder synthetische Polymertypen, die hier ebenso Verwendung fin-

den können und letztlich den Wasch- und/oder Reinigungsprozeß nicht nachteilig beeinflussen. Als Beispiele seien hier Gelatine und/oder Stärke bzw. ihre Derivate als Naturstoffe bzw. halbsynthetisches Material oder Polyvinylalkohol als rein synthetisches Polymermaterial genannt.

Die als Gleit- und/oder Plastifizierungsmittel eingesetzten Hilfsstoffe können ihrerseits bei Raumtemperatur fließfähig, gelartig oder pastös sein, ohne daß die Mitverwendung einer zusätzlichen Flüssigphase erforderlich ist. Beispiele hierfür sind zahlreiche Typen der in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten nichtionischen Tensidverbindungen. Geeignet sind vor allen Dingen aber Plastifizier- und/oder Gleitmittelzubereitungen, die unter Mitverwendung begrenzter Mengen an Hilfsflüssigkeiten hergestellt worden sind. Als Flüssigphasen kommen Wasser und/oder organische Flüssigphasen in Betracht, wobei bevorzugt Komponenten der zuletzt genannten Art wasserlöslich bzw. wasser-mischbar sein können. Aus Gründen der Verfahrenssicherheit ist es dann zweckmäßig, vergleichsweise hochsiedende organische Flüssigkomponenten anstelle oder zusammen mit Wasser einzusetzen. Beispiele hierfür sind höhersiedende, gegebenenfalls polyfunktionelle Alkohole, bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen fließfähige Polyalkoxylate und dergleichen.

Die als Gleit- und/oder Plastifizierungsmittel eingesetzten Tenside und/oder Polymerverbindungen werden zweckmäßigerweise in konzentrierter oder gar hochkonzentrierter Form in das Verfahren eingebracht. Dabei werden Verfahrensbedingungen gewählt, die es ermöglichen, die angestrebte Beschaffenheit des zu granulierenden Gutes — d. h. der im Verformungsschritt plastischen, gleitend verpreßbaren Masse — schon mit geringen Mengen dieser Hilfskomponenten einzustellen. Geeignet sind insbesondere wenigstens etwa 30gew.-%ige, vorzugsweise wenigstens etwa 40gew.-%ige Tensidpasten bzw. -gele, wobei in besonders wichtigen Ausführungsformen solche Tensidzubereitungen mit einem Tensidgehalt von wenigstens etwa 50 Gew.-% Verwendung finden. 50- bis 70gew.-%ige insbesondere wäßrige Tensidgele bzw. Tensidpasten schaffen häufig eine besonders geeignete Zustandsform. Anionischen Tensidsalzen aus der breiten Palette der für Wasch- und Reinigungsmittel hier vorgeschlagenen Verbindungen, gegebenenfalls in Abmischung mit nichtionischen Tensiden, kann dabei besondere Bedeutung zukommen.

Wie im nachfolgenden noch angegeben, wird in der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die Menge dieses Zusatzstoffes mit Schmiercharakter stark begrenzt. Werden aus Gründen der hinreichenden Durchfeuchtung des zu granulierenden Gutes dann doch größere Flüssigkeitsmengen benötigt, so ist es im allgemeinen zweckmäßig, diese zusätzlichen Flüssigkeitsanteile als solche dem zu granulierenden Gut zuzumischen und nicht etwa die als Gleitmittel eingesetzten Tensid- bzw. Polymerkomponenten stärker zu verdünnen. Die Einführung solcher zusätzlichen Flüssigkeitsmengen kann vor, während oder nach der Einarbeitung der Gleitmittelkomponente erfolgen, bevorzugt kann der Zusatz vor der Einarbeitung des als Gleitmittel wirksamen Mischungsanteils sein. Auf jeden Fall sind im erfindungsgemäßen Plastifizier- und Verarbeitungsverfahren vergleichsweise geringe Mengen an Flüssigphase nötig, wodurch die abschließende Auftrocknung des Granulat-kornes erleichtert ist. Der Gehalt des jeweiligen Stoff-

gemisches an freiem, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenem Wasser liegt in dieser Verarbeitungsstufe vorzugsweise bei maximal etwa 10 bis 12 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 4 bis 8 Gew.-%. Eingeschlossen ist in diesen Betrag der Wasseranteil, der über das Plastifizierungsmittel mit Schmiercharakter eingetragen wird.

In der Durchführung dieser Verfahrensstufe werden den zum Granulat aufzuarbeitenden Ausgangsstoffen bzw. Stoffgemischen die plastifizierenden Hilfsmittel und gegebenenfalls zusätzlich geringe Flüssigkeitsanteile in solcher Menge zugesetzt, daß zunächst beim einfachen Vermischen eine rieselfähige pulverartige Struktur erhalten bleibt. Erst bei der intensiven Homogenisierung des Stoffgemisches unter Einsatz hoher Drücke tritt eine Verdichtung des Mehrstoffgemisches auf, die unter diesen Bedingungen letztlich die formgebend verpreßbare Beschaffenheit sicherstellt. Gleichzeitig wird dadurch die Schneidfähigkeit der homogenisierten Masse ermöglicht. Dabei werden die befeuchtenden oder plastifizierenden Gutanteile so beschränkt, daß eine Verklebung der primär anfallenden Granulatformlinge miteinander vor ihrer Weiterverarbeitung sicher verhindert werden kann.

Ein wesentliches Element für diesen Schritt der erfindungsgemäßen Lehre liegt in der nachfolgenden Elementenkombination: Vergleichsweise beschränkte Mengen an Flüssigphase(n) kommen zum Einsatz. Das Stoffgemisch wird dann aber unter Anwendung hoher Drücke so intensiv durchmischt und verknetet, daß das zuvor noch trocken erscheinende Stoffgemisch zur verdichteten plastifizierten und formgebend verpreßbaren Masse verwandelt ist. Das äußere Erscheinungsbild dieses Verarbeitungsschrittes ähnelt etwa der mastifizierenden Aufarbeitung von Kautschuk enthaltenden Stoffmischungen oder auch der Plastifizierung von Kunststoffgranulaten zur formgebend verpreßbaren Masse. Ebenso wie dort kann die angestrebte Umwandlung des Eigenschaftsbildes der primär anfallenden trockenen erscheinenden Masse durch eine beschränkte Steigerung der Massetemperatur unterstützt werden. Der intensive Vermischungsvorgang, beispielsweise durch Verkneten, kann aus sich heraus zur gewünschten Temperatursteigerung führen. Dabei kann es zweckmäßig oder gar notwendig sein, eine gezielte Temperaturregulierung von außen vorzunehmen, um Überhitzungen auszuschließen, wenn beispielsweise temperaturempfindliche Komponenten mitverwendet werden.

Im allgemeinen gilt, daß die zuvor geschilderten hochkonzentrierten Tensidpasten bzw. -gele oder auch die erwähnten hochkonzentrierten, insbesondere wäßrigen Polymerzubereitungen in Mengen nicht über etwa 12 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von höchstens etwa 10 Gew.-% — bezogen jeweils auf die Gesamt-mischung — eingesetzt werden. Deutlich niedrigere Mengen, beispielsweise an Tensidpaste, führen bereits zu guten Ergebnissen, beispielsweise im Bereich der Herstellung von Textilwaschmitteln. So kann etwa ein Einsatzgemisch aus Turmpulver/Trägerbead mit oder ohne Zusatz von Natriumperborat (Monohydrat und/oder Tetrahydrat) unter Zusatz von 2 bis 5 Gew.-% Wasser und 4 bis 8 Gew.-% einer wenigstens etwa 25- bis 30gew.-%igen, vorzugsweise einer etwa 40- bis 70gew.-%igen ABS-Paste zu einer Masse geeigneter Konsistenz für die formgebende Weiterverarbeitung aufbereitet werden.

Das Verarbeitungsverfahren stellt sich im einzelnen wie folgt dar:

Zunächst wird in an sich bekannter Weise ein Vorge-  
misch der festen und der gegebenenfalls mitverwen-  
den beschränkten Anteile an Flüssigkomponenten her-  
gestellt. So können auf dem Wege der Sprühtrocknung  
gewonnene Turmpulver, aber auch ganz einfach die je-  
weils gewählten Mischungsbestandteile als Reinstoffe in  
feinteiligem Zustand miteinander vermengt werden. Je  
nach Gutbeschaffenheit wird die benötigte Menge an  
Flüssigphase und dann das erfindungsgemäß ausge-  
wählte Plastifizier- und Gleitmittel als bevorzugt wäßri-  
ge Paste bzw. Gel eingemischt. Gewünschtenfalls kön-  
nen jetzt auch noch weitere Feststoffkomponenten der  
Vormischung zugegeben werden. Die Gesamtmasse  
wird kurz nachgemischt, wobei die jeweiligen Stoffan-  
teile so gewählt sind, daß ein trocken erscheinendes,  
bevorzugt rieselfähiges Vorgemisch anfällt, das zur Be-  
schickung einer Homogenisieranlage geeignet ist.

Als Homogenisiervorrichtung können bevorzugt  
Knetter beliebiger Ausgestaltung, beispielsweise  
2-Schnecken-Knetter, gewählt werden. In der Regel wird  
es zweckmäßig sein, in diesem Schritt der Homogenisie-  
rung eine sichere Temperaturkontrolle des zu verarbei-  
tenden Gutes zu wahren, wobei im Einzelfall die Zusam-  
mensetzung des Stoffgemisches für den jeweilig optima-  
len Temperaturbereich mitbestimmend sein kann. Mä-  
ßig erhöhte Temperaturen von beispielsweise maximal  
etwa 60 bis 70°C werden in der Regel nicht überschrit-  
ten. Bei der Mitverarbeitung von temperatursensitiven  
Komponenten — beispielsweise Perboratverbindungen  
— kann die Einhaltung niedrigerer Temperaturen (Ma-  
ximaltemperatur beispielsweise etwa 40 bis 45°C) vor-  
teilhaft sein. Unter der Schereinwirkung der Knetvor-  
richtung und den sich darin aufbauenden hohen Drük-  
ken wird das Vorgemisch verdichtet und schließlich pla-  
stifiziert und unmittelbar anschließend durch Lochdü-  
sen zu feinen Strängen verpreßt. Diese Stränge werden  
im Ausmaß ihrer Ausbildung zu Rohgranulaten der ge-  
wünschten Teilchendimension zerschnitten bzw. zer-  
teilt. In der speziellen technischen Ausgestaltung sind  
dabei verschiedene Möglichkeiten gegeben.

In der ersten Ausgestaltung wird das rieselfähige  
Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem  
2-Schnecken-Knetter/Extruder zugeführt, dessen Ge-  
häuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vor-  
bestimmte Extrudiertemperatur eingestellt sind bzw.  
gehalten werden. Unter Schereinwirkung der Extruder-  
schnecken wird das Vorgemisch verdichtet, plastifiziert,  
in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im  
Extruderkopf extrudiert und schließlich die extrudierte  
Masse mittels eines rotierenden Abschlagmessers zu zy-  
lindrischen Pellets zerkleinert. Der Lochdurchmesser in  
der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden  
dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt.  
In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von  
Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorbe-  
stimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die ab-  
soluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatz-  
zweck angepaßt sein können. Absolute Teilchengrößen  
können beispielsweise im Bereich von einigen Zehntel  
Millimeter bis zu einigen Zentimetern liegen, beispie-  
lsweise also im Bereich von etwa 0,3 mm bis zu 1 bis 2 cm.  
Im allgemeinen werden allerdings Teilchendurchmesser  
bis höchstens 0,8 cm bevorzugt sein. Wichtige Ausführ-  
ungsformen der Erfindung sehen hier die Herstellung  
von einheitlichem Granulatkorn mit Durchmessern im  
Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis  
5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis  
3 mm vor.

Das Länge/Durchmesser-Verhältnis des abgeschla-  
genen Rohgranulatkorns liegt dabei in einer wichtigen  
Ausführungsform im Bereich von etwa 1 bis etwa  
3 : 1.

Durch Schockkühlung der strangförmig aus der  
Lochplatte austretenden Masse, insbesondere durch  
Einblasen von Kaltluft in den Granulier-Messerbereich  
wird das Granulat wenigstens oberflächlich partiell ab-  
gekühlt, gleichzeitig findet eine partielle Entfernung von  
Oberflächenwasser der gebildeten Rohgranulate statt.  
Auf diese Weise kann das Verkleben der noch plastifi-  
zierten Granulatkörner in diesem Verfahrensschritt si-  
cher verhindert werden.

Die gebildeten Granulatrohlinge können als solche  
einem Trocknungsschritt, beispielsweise einem Wirbel-  
schichttrockner, zugeführt werden, in den bei mäßig an-  
gehobenen Zulufttemperaturen, insbesondere im Be-  
reich von maximal etwa 75 bis 80°C entsprechend mä-  
ßige Produkt-Endtemperaturen von beispielsweise ca. 55  
bis 60°C eingestellt, dann aber auch nicht überschritten  
werden. Nach hinreichender Trocknung erfolgt die Ab-  
kühlung des Produkts beispielsweise mit Kaltluft.

Das noch plastische feuchte Rohgranulat kann ge-  
wünschtenfalls einem weiteren formgebenden Verar-  
beitungsschritt zugeführt werden, bei dem die am Roh-  
granulat vorliegenden Kanten abgerundet werden, so  
daß letztlich kugelförmige oder wenigstens annähernd  
kugelförmige Granulatkörner erhalten werden können.  
Es hat sich allerdings gezeigt, daß für eine erleichterte  
Auflösung der im nachfolgenden Schritt gebildeten por-  
tionierten Formkörper in Wasser der Verzicht auf eine  
solche intermediäre Abrundung hilfreich sein kann.

Durch Einmischung geringer Mengen an Trockenpul-  
ver in das primär anfallende noch plastifizierte und kleb-  
rige Rohgranulat läßt sich ein unerwünschtes Verkleben  
der Granulatkörner miteinander vor ihrer abschließen-  
den Trocknung mit Sicherheit ausschließen. Für Wasch-  
und Reinigungsmittel geeignete Trockenpulver können  
pulverförmige Wertstoffe oder auch entsprechende  
Inertstoffe sein. Ein geeigneter Waschmittelwertstoff ist  
beispielsweise Zeolithpulver in Waschmittelqualität,  
beispielsweise entsprechendes Zeolith NaA-Pulver.  
Wichtigen Hilfsstoffen, die in dieser Verfahrensstufe  
mitverwendet werden können, kommt aber gegebenen-  
falls eine weiterführende Bedeutung für die spätere  
Wiederauflösung des portionierten Preßlings zu. In Be-  
tracht kommen hier insbesondere feinpulvrige anorga-  
nische oder organische Zusatzstoffe, beispielsweise mit  
der Fähigkeit zu Quellung und/oder Gasbildung in wä-  
ßriger Phase, die als Sprengmittel wirksam sind, und/oder  
kaltlösliche Komponenten, die das rasche Eindringen  
der wäßrigen Phase in den portionierten Preßling för-  
dern. Einzelheiten hierzu werden später noch angege-  
ben.

Das Granulatkorn wird dann in der Regel einem in-  
termediären Trocknungsschritt, beispielsweise in einem  
Wirbelschichttrockner, zugeführt. Hier kann der Gehalt  
an freiem Wasser im Granulatkorn auf sehr niedere  
Gehalte, beispielsweise unterhalb 3 Gew.-%, abgesenkt  
werden. Bevorzugte Restgehalte an nicht gebundenem  
Wasser liegen bei Werten bis etwa 1 Gew.-%, vorzugs-  
weise im Bereich von etwa 0,1 bis 0,5 Gew.-%. Das an-  
fallende sehr staubarme Produkt kann zur Entfernung  
geringer mitgebildeter Grobanteile klassiert, beispie-  
lsweise abgesiebt werden. Der erfindungsgemäß einzu-  
stellende Gutkornanteil liegt dabei in aller Regel ober-  
halb 90%, vorzugsweise oberhalb 95% des granulierten  
Materials.

Die Granulierung dieses ersten Verfahrensschrittes ist allerdings nicht auf die Verarbeitung des plastifizierten Rohmaterials über Extruderschnecken und im Extruderkopf angeordnete Lochplatten eingeschränkt. Auch durch übliche Pelletpressen und ähnliche Granuliereinrichtungen lassen sich erfindungsgemäß plastifizierte, verdichtete und homogenisierte Stoffgemische zu kornförmigem Gut granulieren.

#### Die Ausbildung der portionierten Preßlinge

Granulatförmiges Material der erfindungsgemäß geschilderten Art kann im nachfolgenden Verfahrensschritt durch formgebendes Verpressen zu den portionierten Preßlingen im Sinne der Erfindung umgewandelt werden. Geeignet sind für diesen Schritt insbesondere Primäragglomerat-Haufwerke, in denen wenigstens überwiegende Anteile des kornförmigen Gutes durch das erfindungsgemäß beschriebene Granulierverfahren in ihrer Kornstruktur verdicht und gebunden sind. Es hat sich gezeigt, daß derartige Primäragglomerate beträchtlichen Drücken im formgebenden Portionierungsschritt ausgesetzt werden können, ohne daß eine nachhaltige Zerstörung der Agglomerat-Primärstruktur einträte, die die Schlag- und Bruchfestigkeit der portionierten Preßlinge in unerwünschter Weise absenkt.

Wie schon zuvor angegeben, liegen die bei der portionierenden Verpressung eingesetzten Arbeitsdrücke üblicherweise im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 3 kN/cm<sup>2</sup> und vorzugsweise im Bereich von etwa 0,1 bis 1–2 kN/cm<sup>2</sup>. Die im jeweiligen Einzelfall eingesetzten Arbeitsdrücke können durch das im betroffenen Einzelfall zu verarbeitende Stoffgemisch mit beeinflußt werden. Die Preßbedingungen sind im jeweiligen speziellen Fall üblicherweise im Hinblick auf die Einstellung des gewünschten Löseprofils bei gleichzeitig ausreichender Preßlingsfestigkeit bzw. -härte zu optimieren. Dabei gilt in an sich bekannter Weise, daß höhere Preßdrücke in Richtung einer Verminderung der Lösegeschwindigkeit wirken.

Die Verpressung der Agglomerate enthaltenden Haufwerke erfolgt üblicherweise bei Raumtemperatur oder bestenfalls schwach erhöhten Temperaturen, beispielsweise im Temperaturbereich bis etwa 50°C. Bevorzugt wird das Verpressen im Bereich der Raumtemperatur, also im Bereich von etwa 18 bis 30°C vorgenommen. Die Dauer des Verpressungsvorganges wird durch den jeweils gewählten Maschinentyp bestimmt. Sie beträgt in der Regel weniger als 1 Minute und liegt üblicherweise im Bereich von wenigen Sekunden oder noch deutlich darunter.

Die bei der formgebenden portionierenden Verpressung eingestellten Dichten in der Preßmasse werden durch die vorgegebenen Dichten des Einsatzmaterials, die Wahl der gegebenenfalls mitverwendeten nichtgranulierten Mischungskomponenten und die Bedingungen der formgebenden Verpressung bestimmt. Portionierte Preßlinge im Sinne der Erfindung zeigen Dichten, die wenigstens etwa der Granulatdichte aus der ersten Verfahrensstufe entsprechen, in der Regel allerdings deutlich darüber liegen. So sind Dichtewerte (in g/cm<sup>3</sup>) oberhalb von 1 und insbesondere oberhalb von 1,1 bis nahezu zur theoretischen Dichte des Mehrstoffgemisches charakteristische Maßzahlen. Auf dem Gebiet der Hochleistungs-Universalwaschmittel für Textilien können portionierte Preßlinge mit Dichten im Bereich von etwa 1,2 bis 1,5 hergestellt werden, ohne wesentliche Rezeptur-

abweichungen gegenüber handelsüblichen Produkten vornehmen zu müssen. Es werden damit Angebotsformen zugänglich, die auf dem Markt bis heute unbekannt sind.

Die portionierten Preßlinge werden in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt.

Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Raumkörper im erfindungsgemäßen Sinne als Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Raumkörper verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Soll-Bruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derart ausgeformter Preßlinge.

Die im jeweiligen Einzelfall zu verpressenden Massen bestimmen sich aus der Rezeptur der Inhaltsstoffe des jeweiligen Wasch- bzw. Reinigungsmittels, der Verträglichkeit der Einzelkomponenten dieser Inhaltsstoffe miteinander unter den Bedingungen der Granulierung und im fertigen Raumkörper sowie den Anforderungen an die sichere und hinreichende rasche Wiederauflösbarkeit der portionierten Preßlinge in wäßriger Flüssigphase unter den beim Einsatz vorgegebenen Temperaturbedingungen.

Wie bereits angegeben gilt grundsätzlich, daß ein substantieller Anteil und dabei insbesondere der wenigstens überwiegende Anteil des verpreßten Gutes zuvor über ein Granulationsverfahren im Sinne des ersten Verfahrensschrittes der erfindungsgemäßen Lehre aufgearbeitet worden ist. Zweckmäßigerweise sind mehr als 60 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% des Gesamtstoffgemisches auf diesem Wege gewonnene Primäragglomerate mit hochverdichteter fester Kornstruktur. Dabei können Agglomerate einheitlicher Kornzusammensetzung oder auch beliebige Mischungen unterschiedlicher Primäragglomerate zum Einsatz kommen. Hierbei gelingt die optimale Anpassung des portionierten Fertigprodukts an die vorgegebene Rezeptur des jeweiligen Wasch- und/oder Reinigungsmittels.

In einer wichtigen Ausführungsform werden Primärgranulatgemische eingesetzt, deren Kornzusammensetzung sich insbesondere durch unterschiedliche Tensidgehalte auszeichnen. So kann es zweckmäßig sein, Korngemische einzusetzen, die Niotensid-haltige Granulate in Abmischung mit Granulatkörnern vorsehen, die wenigstens weitgehend frei sind von Niotensiden

und beispielsweise im wesentlichen Aniontenside als Plastifizierkomponente enthalten. Preßlinge dieser Art zerfallen bei Wasserzutritt häufig schneller als Vergleichsprodukte, deren Niotensidgehalt auf das gesamte kornförmige Gut verteilt ist.

Es können dabei im erfindungsgemäßen Sinne granuliert Primäraggregate auch in Abmischung mit — üblicherweise untergeordneten Mengen — anders hergestellter Aggregate und/oder feinteiliger Mischungskomponenten zur Verarbeitung kommen. Die erfindungsgemäße Technologie zeichnet sich dementsprechend durch erhöhte Flexibilität bei der Herstellung fester, lagerstabiler Wasch- und/oder Reinigungsmittel für Haushalt und Gewerbe aus, wobei dieser Sachverhalt an dem nachfolgenden Beispiel verdeutlicht wird:

Die erfindungsgemäß in der Granuliertstufe vorgesehene Verdichtung der zunächst noch pulverförmig vorliegenden Wirkstoffmischung zur plastifizierten und formgebend verpreßbaren Masse unter Anwendung hoher Drücke führt nicht etwa nur zu den angestrebten erhöhten Schüttgewichten, gleichzeitig wird auch der folgende Effekt verwirklicht: Im Granulat Korn liegt das Wirkstoffgemisch in dichter Packung unzugänglich für eine unerwünschte Interaktion mit gegebenenfalls eingesetzten weiteren Bestandteilen des Gesamtmittels. Es eröffnet sich damit die Möglichkeit, jeweils ausgewählte und insbesondere miteinander verträgliche Mischungskomponenten in die verdichtete Granulatform zu überführen und diese dann mit anderen Bestandteilen des Gesamtproduktes vor der Ausbildung des portionierten Preßlings zu vereinigen, ohne daß unerwünschte Reaktionen bei Lagerung und Vertrieb der Preßlinge ernsthaft zu befürchten wären. Auf diese Weise gelingt die lagerstabile Vereinigung potentiell reaktiver oder zumindest nur begrenzt verträglicher Komponenten. Ein Beispiel hierfür sind übliche Textilwaschmittel, die in der neuen Aufbereitungsform wenigstens 2 Granulattypen in Mischung zueinander einsetzen. In der ersten Granulattypen wird die Bleichmittelkomponente, beispielsweise kristallwasserhaltiges Perborat und Natriumcarbonat unter Mitverwendung eines Anteils der Plastifizier- und/oder Gleitmittel (insbesondere eines Tensidanteils) pelletiert, in einem getrennten zweiten Granulat Korn wird der Bleichaktivator und der als Waschmittelbuilder eingesetzte Zeolith NaA in Waschmittelqualität mit dem Rest der Waschmittelbestandteile verpreßt. Die Lagerstabilität des Mischproduktes substantiell beeinflussende Interaktionen zwischen Perborat, Bleichaktivator und Zeolith — wie sie in pulverförmigen Aufbereitungen zu berücksichtigen sind — sind auf diese Weise zurückgedrängt. Es leuchtet ein, daß die Lehre der Erfindung von Granulatsystemen aus unterschiedlich zusammengesetzten Rezepturen in nahezu beliebiger Kombination Gebrauch machen kann.

Die Erfindung sieht insbesondere aber auch in der formgebenden Verpressung zum portionierten Endprodukt die Mitverwendung von festen feinteiligen und/oder flüssigen Hilfsstoffen in Abmischung mit den vorgebildeten Granulat Körnern vor. Hierbei können diese nichtgranulierten Mischungskomponenten Wertstoffe im Sinne der jeweiligen Rezeptur des betroffenen Wasch- und Reinigungsmittels sein, sie können aber auch lediglich Hilfsstoffe zur Einstellung eines ganz bestimmten Leistungsprofils ohne Eigenwirkung im Wasch- bzw. Reinigungsmittelgemisch sein. Möglich ist schließlich auch noch der Fall, daß die hier betroffenen nichtgranulierten Mischungskomponenten sowohl der

einen als auch der anderen Kategorie zuzuordnen sind. Lediglich beispielhaft werden diese Sachverhalte im nachfolgenden an ausgewählten Fällen geschildert, der Fachmann kann in dem ihn jeweils betreffenden Einzelfall leicht entscheiden, in welcher Form Modifikationen in vergleichbarem Sinne zu bewerkstelligen sind.

Analog zur konventionellen Waschmittelaufbereitung können dementsprechend etwa empfindliche Rezepturbestandteile wie Bleichmittel, Aktivatoren für Bleichmittel, Enzyme, Entschäumer, insbesondere Silikonentschäumer, Parfüm und dergleichen den Primäragglomeraten vor der abschließenden formgebenden und portionierenden Verpressung zugesetzt werden. In der Regel wird es sich hier um temperaturempfindliche Hilfsstoffe handeln, die nach üblicher Praxis häufig auch in nur beschränkter Menge — meist nicht mehr als 10 Gew.-% und vorzugsweise nicht mehr als jeweils 5 Gew.-% (bezogen auf Gesamtgemisch) — zum Einsatz kommen. Bei Komponenten der bisher geschilderten Art handelt es sich um typische Werkstoffe für den Zweck der Reinigung bzw. der Textilwäsche.

Wichtige Zusatzmittel für die endgültige Formulierung können aber auch Tablettierhilfsstoffe ohne Eigenwirkung im Wasch- bzw. Reinigungsprozeß sein. In Betracht kommen hier insbesondere Zusatzstoffe, die als Lösungs- bzw. Zerfallhilfen der portionierten Preßlinge bei Zutritt von wäßriger Flüssigphase dienen. Lediglich beispielhaft seien hier zwei Klassen dargestellt, die als Sprengmittel und/oder als kaltlösliche Mischungskomponenten bezeichnet seien.

Den Zerfall der portionierten Preßlinge fördernde Sprengmittel können quellfähige Komponenten anorganischer und/oder organischer Natur sein. Typische Sprengmittel auf anorganischer Basis sind beispielsweise feinteilige quellfähige Schichtsilikate von der Art der Bentonite. Organische Sprengmittel können Naturstoffe bzw. Naturstoffderivate auf Stärke- und/oder Cellulosebasis, Alginat und dergleichen sein. Typische Beispiele, die in beschränkten Mengen hier mitverwendet werden können, sind etwa Natriumalginat, vernetzte Kartoffelstärke, Methylcellulose und/oder Hydroxypropylcellulose und vor allen Dingen mikrokristallines Zellosepulver. Sprengmittel der geschilderten Art werden üblicherweise maximal in Mengen zwischen 5 und 10 Gew.-% eingesetzt. Besondere Bedeutung können auch rein synthetische Sprengmittel haben, wie sie beispielsweise in Form der Alkalisalze von Polyacrylaten bzw. Polymethacrylaten vergleichsweise niederen Molekulargewichts bekannt sind. Polymerkomponenten dieser Art mit durchschnittlichen Molgewichten von etwa 1000 bis 5000 und insbesondere im Bereich von etwa 1000 bis 3000 zeichnen sich durch starke Dispergierwirkung schon bei sehr geringem Einsatz aus, so daß hier schon Zusatzmengen unter 1 Gew.-% zu einer substantiellen Beschleunigung des Primärzerfalls der portionierten Preßlinge führen können.

Typische Beispiele für kaltlösliche Mischungskomponenten sind leichtlösliche anorganische und/oder organische Salze. Als Beispiele seien genannt Alkalipercarbonate, Alkaliacetate, aber auch leicht wasserlösliche Verbindungen von der Art des Harnstoffs. Natriumacetat ist eine an sich bekannte Tablettierhilfe, die auch im Rahmen der Erfindung sowohl bei der Herstellung des Feststoffkörpers wie bei dessen bestimmungsgemäßer Auflösung bei Wasserzutritt Hilfen gibt. Percarbonate zeigen ebenso wie eine Reihe der zuvor unter den Sprengmitteln aufgezählten quellfähigen feinteiligen Zusatzstoffe sowohl eine erwünschte Eigenwirkung im

Sinne der Wasch- und Reinigungsmittel als auch die zusätzliche Wirkung als Tablettierhilfsmittel auf.

Werden im Rahmen der Erfindung übliche Wasch- und/oder Reinigungsmittelgemische auf Basis von Tensiden bzw. Tensidgemischen erstellt, die die Mitverwendung nicht unerheblicher Mengen von notensidischen Komponenten erfordern, dann kann die Mitverwendung einer besonderen Art von Hilfsmitteln erforderlich sein. Hierbei handelt es sich um sogenannte Phlegmatisierungsmittel zur Zurückdrängung einer unerwünscht raschen Notensidquellung bei Wasserzutritt. Nicht unbeträchtliche Notensidmengen enthaltende Wirkstoffgemische der hier betroffenen Art können bei Wasserzutritt den unerwünschten Effekt der Ausbildung eines dichten wäßrig/Notensidischen Geles in der Außenhülle zeigen. Die Beschaffenheit dieser Gelhülle behindert den weiteren Wasserdurchtritt und damit den raschen Zerfall des Formkörpers. Eine wirkungsvolle Abhilfe gegen diese vorzeitige Notensidquellung wird insbesondere durch bei Raumtemperatur oder wenigstens schwach erhöhten Temperatur fließfähige Phlegmatisierungsmittel bewirkt. Beispiele hierfür sind etwa Paraffinöle, Esteröle, bei Raumtemperatur fließfähige höhere Alkohole und/oder deren Ether bzw. deren bei mäßig erhöhten Temperaturen schmelzende Homologen. In einer Ausführungsform der Erfindung kann es zweckmäßig sein, Kombinationen solcher Phlegmatisierungsmittel zusammen mit Sprengmitteln und/oder kaltlöslichen Hilfsstoffen einzusetzen.

#### Weitere allgemeine Angaben zur erfindungsgemäßen Lehre

Die erfindungsgemäße Lehre ermöglicht den bereits in der älteren Anmeldung P 39 26 253.7 (D 8813) geschilderten Weg zu Waschmittelkonzentraten mit deutlich erhöhtem Tensidgehalt. Während für heute übliche pulverförmige rieselfähige Haushaltswaschmittel der Tensidgesamtgehalt (Anionensidkomponenten einschließlich Notenside) bei etwa 12 bis maximal 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Waschmittel, liegt, ist es erfindungsgemäß möglich, Textilwaschmittelkonzentrate mit Tensidgehalten bis etwa 35 bis 40 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von etwa 15 bis 25 Gew.-% herzustellen, ohne daß irreversible Verklebung und/oder Produkterweichungen zu befürchten wären, wie sie in den marktgängigen pulverförmigen Abmischungen bei einer solchen Anhebung des Tensidgehaltes auftritt.

Eine weitere Möglichkeit der bereits in der älteren Anmeldung geschilderten Lehre kann auch im Rahmen der vorliegenden Weiterentwicklung eingesetzt werden. Es handelt sich hierbei um die Möglichkeit der wenigstens partiellen Trocknung des Primärgranulates über die Bindung des im Rahmen des Granulierungsschrittes eingebrachten Wassers durch mitverwendete wasserbindende Komponenten, insbesondere durch Mitverwendung von Salzen, die durch Kristallwasserbindung zu einer inneren Trocknung des Stoffgemisches führen.

Die zuvor beschriebenen Hilfsstoffe zur Regulierung des Zerfalls der portionierten Preßlinge (Sprengmittel und/oder kaltlösliche Mischungskomponenten) können auch schon in das Granulat Korn — oder bei Granulatgemischen wenigstens anteilig in das Granulat Korn — eingebaut werden. Die Hilfsstoffe fördern in dieser Ausgestaltung dann ihrerseits den raschen Zerfall des hochverdichteten einzelnen Granulatkorns. Als Beispiel sei wiederum auf die Polyacrylate vergleichsweise niederen Molekulargewichts in den genannten stark einge-

schränkten Mengen verwiesen.

Die im Zusammenhang mit der Notensidphlegmatisierung beschriebenen Hilfsmittel können insbesondere auch als Außenhülle auf den portionierten Preßkörper aufgebracht werden, unter anderem wird hierdurch die Resistenz des portionierten Preßlings gegen den Einfluß von Luftfeuchtigkeit erhöht. Wichtig kann das in solchen speziellen Fällen sein, in denen aufgrund der gewählten Grundzusammensetzung die Preßlinge doch noch eine unerwünschte Sensibilität gegen Luftfeuchtigkeit, insbesondere bei längerem Lagern zeigen.

Es folgen allgemeine Angaben zur Zusammensetzung geeigneter Wirkstoffgemische, wobei hier insbesondere heute übliche Komponenten von Textilwaschmitteln zusammenfassend dargestellt sind. Insbesondere ist in diesem Zusammenhang aber auch auf die umfangreiche Fachliteratur zu verweisen, wie sie sich im einzelnen aus der einschlägigen Patentliteratur und Fachbüchern zu Wasch- und Reinigungsmitteln ergibt.

Als anionische Tenside sind z. B. Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100% aus gesättigten  $C_{12}$ — $C_{18}$ -Fettsäureseifen und zu 0 bis 50% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Weiterhin geeignete synthetische anionische Tenside sind solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate.

Als Tenside vom Sulfonatyp kommen Alkylbenzolsulfonate ( $C_9$ — $C_{15}$ -Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12}$ — $C_{18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigen Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Dialkansulfonate, die aus  $C_{12}$ — $C_{18}$ -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von Alpha-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die Alpha-sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- und Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfatyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d. h. aus Fettalkoholen, z. B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den  $C_{10}$ — $C_{20}$ -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole wie 2-Methyl-verzweigte  $C_9$ — $C_{11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Der Gehalt erfindungsgemäßer Waschmittel an anionischen Tensiden bzw. an anionischen Tensidgemischen beträgt vorzugsweise 5 bis 40, insbesondere 8 bis 30 Gew.-%.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der

Alkohole, Carbonsäuren, Fettamine, Carbonsäureamide oder Alkansulfonamide verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 8 bis 20 Moleküle Ethylenoxod an primäre Alkohole, wie z. B. an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen.

Neben den wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykoether mit 2 bis 7 Ethylenglykoetherresten im Molekül von Interesse, insbesondere wenn sie zusammen wasserlöslichen, nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Außerdem können als nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $R-O-(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykoseinheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10 liegt.

Als organische und anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende lösliche und/oder unlösliche Komponenten, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in DE 24 12 837) aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. Ihre Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10  $\mu\text{m}$ . Ihr Gehalt beträgt im allgemeinen 0 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz.

Als weitere Builderbestandteile, die insbesondere zusammen mit den Zeolithen eingesetzt werden können, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50% bis 10% Maleinsäure. Das Molekulargewicht der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, das der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist ein Molekulargewicht von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylthern, wie Vinylmethylether, in denen der Anteil der Säure mindestens 50% beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 41 44 226 und 41 46 495 beschrieben sind, sowie polymere Säure, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten bzw. Acroleineinheiten aufgebaut sind.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäure, wie Citronensäure und Nitrilotriacetat (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

In Fällen, in denen ein Phosphatgehalt toleriert wird, können auch Phosphate mitverwendet werden, insbesondere Pentanatriumtriphosphat, gegebenenfalls auch Pyrophosphate sowie Orthophosphate, die in erster Linie als Fällungsmittel für Kalksalze wirken. Der Gehalt an Phosphaten, bezogen auf Pentanatriumtriphosphat,

liegt unter 30 Gew.-%. Es werden jedoch bevorzugt Mittel ohne Phosphatgehalt eingesetzt.

Geeignete anorganische, nichtkomplexbildende Salze sind die — auch als "Waschkalkalien" bezeichneten — Bicarbonate, Carbonate, Borate oder Silikate der Alkalien; von den Alkalisilikaten sind vor allem die Natriumsilikate mit einem Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  wie 1 : 1 bis 1 : 3,5 brauchbar.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische werden bevorzugt eingesetzt.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze nichttensidartiger organischer Substanzen erreichen. Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, z. B. von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit Nonionics und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die schaumdämpfende Wirkung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäurerestes an. Als schauminhibierende Seifen eignen sich daher solche Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an  $\text{C}_{18}$ — $\text{C}_{24}$ -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Auch von  $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{20}$ -Alkylaminen und  $\text{C}_2$ — $\text{C}_6$ -Dicarbonsäuren abgeleitete Bisacylamide sind brauchbar. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonien und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) und das Natriumperborat-monohydrat ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ) besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ ), Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxaphthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbei-

1 tet werden. Beispiele hierfür sind mit  $H_2O_2$  organische Persäuren bildende N-Acryl- bzw. O-Acryl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, wie N,N,N',N'-Tetraacetylenhydriammin, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat.

Die Waschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyls anwesend sein; z. B. die Verbindung 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfo-2-phenyl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus*, gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Amino-trimethylenphosphonsäure (ATP) oder Diäthylentriamin-pentamethylenphosphonsäure (DTPMP bzw. DETPMP), in Betracht.

#### Beispiele

##### Beispiele 1 bis 3

Für die Herstellung der in Tablettenform portionierten Preßlinge gemäß den nachfolgenden Beispielen 1 bis 3 wird zunächst unter den erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen der Granulationsstufe ein hoch verdichtetes und getrocknetes Granulat Korn der folgenden Summenzusammensetzung erzeugt:

Zeolith NaA ca. 37 Gew.-%,  
Alkylbenzolsulfonat (ABS) ca. 15 Gew.-%,  
Natriumseife auf Basis Talgfettsäure ca. 2 Gew.-%,  
Soda ca. 14 Gew.-%,  
Wasserglas 4 bis 5 Gew.-%,  
Acrylsäure-copolymeres (Sokalan CP5®) 5 bis 6 Gew.-%,  
nichtionisches Tensid auf Basis ethoxylierter  $C_{12-18}$ -Fetalkohole (Dehydrol LST 80/20) 5 bis 6 Gew.-%,  
Talgalkohol + 5 EO 1 bis 2 Gew.-%,  
Restwasser in gebundener Form 13 bis 14 Gew.-%,  
zusätzlich geringer Gehalt an Kleinkomponenten wie optische Aufheller, Phosphonat und Salzreste.

Im einzelnen wird zur Herstellung dieses hoch verdichteten Granulatkorns ein weitgehend Niotensid-freies trockenes Turmpulver und ein hoch Niotensid-haltiges Trägerbeadvorgemisch mit einer untergeordneten Menge einer wäßrigen 60gew.-%igen ABS-Paste anteilmäßig wie folgt vermischt:

Turmpulver 63,2 Gew.-%,  
Trägerbeadvorgemisch 29,5 Gew.-%,

ABS-Paste 60%ig 7,3 Gew.-%.

In einem Chargenmischer, ausgerüstet mit einem Messerkopf-Zerkleinerer, wird das Turmpulver/Trägerbead-Gemisch aus der Produktion vorgelegt und bei laufendem Mischer und Messerkopf-Zerhacker miteinander vermischt. Anschließend wird die wäßrige ABS-Paste zugepumpt und nachgemischt. Das resultierende Vorgemisch ist rieselfähig und kann zur Beschickung der Granulationsanlage eingesetzt werden.

Hierzu wird das so hergestellte Gemisch einer Pelletpresse zugeführt, deren Matrize mit Bohrungen eines Durchmessers von 1,5 mm versehen ist. Die aus der Matrize austretenden Pelletstränge werden auf eine Länge von ca. 1,5 mm abgeschnitten. Das anfallende hoch verdichtete Rohgranulat wird in einem Diskonti-Wirbelschichttrockner bei einer Zulufttemperatur von ca. 75 bis 80°C von dem über die ABS-Paste eingeführten Wasseranteil befreit.

Das so gewonnene trockene rieselfähige Granulat wird gemäß den Angaben der nachfolgenden Beispiele 1 bis 3 mit weiteren Textilwaschmittel-Inhaltsstoffen und gegebenenfalls zusätzlichen Tablettierhilfsmitteln versetzt. Die jeweils gut durchmischte Mehrkomponentenmasse wird nachfolgend auf einer hydraulisch arbeitenden Presse (Firma Kürschner, BRD) zu portionierten Tabletten bei Preßdrücken im Bereich von etwa 0,1 bis 1 kN/cm<sup>2</sup> verpreßt. Im einzelnen gelten die nachfolgenden Angaben.

#### Beispiel 1

Das zuvor beschriebene Granulatkorn (Pellet) wird mit den nachfolgenden Komponenten in den angegebenen Verhältnissen vermischt:

Pellet 74,1 Gew.-%,  
Perboratmonohydrat 16,0 Gew.-%,  
TAED-Granulat 5,8 Gew.-%,  
Schauminhibitor auf Silikonbasis 2,5 Gew.-%,  
Waschmittelenzym (Savinase) 1,6 Gew.-%.

Es werden Portionstabletten des nachfolgenden Formats und der anschließend angegebenen Eigenschaften hergestellt:

Gewicht der Einzeltablette 52 g,  
Tablettendurchmesser 38 mm,  
Tablettenhöhe 39,5 mm,  
Bruchfestigkeit 80 bis 90 N,  
Tablettendichte 1,16 g/cm<sup>3</sup>.

Beim Einsatz der Waschmitteltablette im Schonprogramm einer Haushaltswaschmaschine bei 30°C werden nach 30 Minuten Waschkauer in der Wäsche keine Tablettenreste mehr gefunden.

#### Beispiel 2

Die nachfolgende Stoffmischung wird der Tablettier-  
verpressung unterworfen:

Pellet 72,1 Gew.-%,  
Perboratmonohydrat 16,0 Gew.-%,  
TAED-Granulat 5,8 Gew.-%,  
Schauminhibitor auf Silikonbasis 2,5 Gew.-%,  
Waschmittelenzym (Savinase) 1,6 Gew.-%,  
mikrokristalline Cellulose 2,0 Gew.-%.

Die in der beschriebenen Weise hergestellten Tablettenpreßlinge sind wie folgt charakterisiert:

Gewicht 53 g,  
Durchmesser 38 mm,  
Höhe 40,3 mm,  
Bruchfestigkeit 100 bis 120 N,  
Dichte 1,16 g/cm<sup>3</sup>.

Im praktischen Einsatz in der Waschmaschine (Schonprogramm bei 30°C) werden nach 15 Minuten Waschdauer keine Tablettenreste mehr gefunden.

#### Beispiel 3

Es wird die nachfolgende Wirkstoffmischung tablettiert:

Pellet 68,9 Gew.-%,  
Perboratmonohydrat 14,9 Gew.-%,  
TAED-Granulat 5,4 Gew.-%,  
Schauminhibitor 2,3 Gew.-%,  
Waschmittelenzym 1,5 Gew.-%,  
Harnstoff 5 Gew.-%,  
mikrokristalline Cellulose 2 Gew.-%.

Abmessung und Eigenschaften der Tablettenformlinge sind hier die folgenden:

Gewicht 56 g,  
Durchmesser 38 mm,  
Höhe 41,1 mm,  
Bruchfestigkeit 90 bis 100 N,  
Dichte 1,20 g/cm<sup>3</sup>.

Beim Einsatz in der Textilwaschmaschine (Schonprogramm bei 30°C) werden nach 10 Minuten Waschdauer keine Tablettenreste mehr gefunden.

#### Beispiel 4

In einem Mischer der zuvor angegebenen Art wird ein sprühgetrocknetes Turmpulver unmittelbar mit dem nichtionischen Tensid (Dehydol LST 80/20) und einer 40%igen wäßrigen ABS-Paste in den folgenden Mengenverhältnissen vermischt:

Turmpulver 83,7 Gew.-%,  
nichtionisches Tensid (Dehydol LST 80/20) 5,3 Gew.-%,  
ABS-Paste 40%ig 11 Gew.-%.

Das rieselfähige trockene Mischprodukt wird über einen Extruder unter Verwendung einer Lochplatte mit Bohrungen eines Durchmessers von 1,5 mm, einer Guttemperatur von 40°C und einem Arbeitsdruck von 70 bar extrudiert. Das austretende strangförmige Granulat wird auf eine Kornlänge von 1,5 mm geschnitten. Das gebildete Rohgranulat wird in der in Beispielen 1 bis 3 beschriebenen Weise in einem Diskonti-Wirbelschichttrockner mit Heißluft getrocknet.

Die Summenzusammensetzung des so gebildeten Granulatkorns ist wie folgt:

Zeolith NaA ca. 29 Gew.-%,  
ABS 15 bis 16 Gew.-%,  
Natriumseife auf Basis Talgfettsäure ca. 1 Gew.-%,  
Soda ca. 21 Gew.-%,  
Wasserglas A 2 bis 3 Gew.-%,

Acrylsäurecopolymeres (Sokalan CP5®) 7 bis 8 Gew.-%,  
nichtionisches Tensid (Dehydol LST 80/20) 5 bis 6 Gew.-%,  
Talgalkohol + 5 EO 2 bis 3 Gew.-%,  
Restwasser in gebundener Form ca. 14 Gew.-%,  
zusätzlich Kleinkomponenten wie optische Aufheller, Phosphonat und Restsalze.

Das kornförmige Granulat wird zur nachfolgenden Tablettierung mit den folgenden Komponenten versetzt:

Extrudatkorn 68,1 Gew.-%,  
Percarbonat 15 Gew.-%,  
TAED-Granulat 5,8 Gew.-%,  
Schauminhibitor auf Silikonbasis 2,5 Gew.-%,  
Waschmittelenzym (Savinase) 1,6 Gew.-%,  
mikrokristalline Cellulose 2,0 Gew.-%,  
Natriumacetat 5,0 Gew.-%.

Die Verpressung des Stoffgemisches erfolgt in der in Beispielen 1 bis 3 angegebenen Art auf einer hydraulisch arbeitenden Presse. Die Abmessungen und Eigenschaften der hergestellten Tablettenformlinge sind die folgenden:

Gewicht 56 g,  
Durchmesser 38 mm,  
Höhe 40,5 mm,  
Bruchfestigkeit 60 N,  
Dichte 1,22 g/cm<sup>3</sup>.

Beim Einsatz dieser Waschmitteltablette im Schonprogramm einer Waschmaschine bei 30°C wurden nach 15 Minuten Waschdauer in der Wäsche keine Tablettenreste mehr gefunden.

#### Beispiel 5

Auf einer Pelletpresse (Matrize mit 2 mm Bohrung, Schnittlänge der Pellets 1 bis 2 mm) wird das im nachfolgenden beschriebene Mehrstoffgemisch granuliert und anschließend in einer Wirbelschicht getrocknet, wobei darauf geachtet wird, daß die Produkttemperatur 50°C nicht übersteigt.

Das in die Granulierung eingesetzte Wirkstoffgemisch wird wie folgt gewonnen:

36,7 Gew.-% eines saugfähigen, durch Sprühtrocknung hergestellten Trägerbeads auf Basis von ca. 70 Gew.-% Zeolith NaA, ca. 4 Gew.-% Acrylsäurecopolymeres (Sokalan CP5®), 2 bis 3 Gew.-% Talgalkohol + 5 EO, 2 bis 3 Gew.-% Natriumseife auf Basis Talgfettsäure und gebundenes Restwasser werden unter Zugabe eines Gemisches aus 6,7 Gew.-% 60%iger ABS-Paste, 1,1 Gew.-% Talgalkohol + 5 EO und 4,8 Gew.-% Niotensid (Dehydol LST 80/20) mit 5,5 Gew.-% 90%igem ABS-Pulver, 12,3 Gew.-% Soda, 2,4 Gew.-% 83%igem Wasserglas A-Pulver (Portil A) und 9,9 Gew.-% eines 50%igen Sokalan Compounds (Rest Soda und Wasser) vermischt. Anschließend werden 2,6 Gew.-% einer 30%igen Phosphonatlösung zugegeben. Die Stoffmischung wird intensiv durchmischt. Kurz vor der Weiterverarbeitung zu Pellets werden 16 Gew.-% Perboratmonohydrat eingemischt.

Die in der angegebenen Form gewonnenen und getrockneten kornförmigen Granulate (Pellet) werden zur Tablettierung mit den nachfolgenden Komponenten abgemischt:

Pellet 90,1 Gew.-%,  
TAED-Granulat 5,8 Gew.-%,  
Schauminhibitor 2,5 Gew.-%,  
Waschmittelenzym 1,6 Gew.-%.

Die Verpressung erfolgte auch hier auf einer hydraulisch arbeitenden Presse (Firma Kürschner, BRD). Es werden Tabletten des nachfolgenden Eigenschaftsprofils erhalten:

Gewicht 52 g,  
Durchmesser 38 mm,  
Höhe 34 mm,  
Bruchfestigkeit 80 N,  
Dichte 1,35 g/cm<sup>3</sup>.

Beim Einsatz dieser Waschmitteltabletten im Schonprogramm einer Textilwaschmaschine bei 30°C werden nach einer Washdauer von 40 Minuten noch Tablettenreste (12 g) in der Wäsche gefunden.

#### Beispiel 6

Das in Beispiel 5 beschriebene und zur Herstellung des Rohstoffgemisches eingesetzte Trägerbead wird vor seiner Verarbeitung zur Gewinnung des rieselfähigen Vorgemisches mit dem nichtionischen Tensid (Dehydrol LST 80/20 Talgalkohol + 5 EO) beladen. Dann erfolgt die Abmischung mit den weiteren Wirkstoffen und anteilmäßig wie in Beispiel 5 beschrieben unter Verwendung der 60%igen wäßrigen ABS-Paste als Gleit- und Plastifizierungsmittel mit Schmiercharakter. Die Weiterverarbeitung erfolgt wie in Beispiel 5 beschrieben. Die auf diese Weise erhaltenen tablettierte Preßlinge zeigen das nachfolgende Eigenschaftsprofil:

Gewicht 52 g,  
Durchmesser 38 mm,  
Höhe 35,5 mm,  
Bruchfestigkeit 60 bis 80 N,  
Dichte 1,29 g/cm<sup>3</sup>.

Beim Einsatz dieser Waschmitteltablette im Schonprogramm einer Haushaltswaschmaschine bei 30°C werden nach 20 bis 25 Minuten Washdauer keine Tablettenreste mehr gefunden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln für Haushalt und Gewerbe, insbesondere Textilwaschmitteln, in Form portionierter Preßlinge aus einem Haufwerk von Primäragglomeraten, enthaltend Inhaltsstoffe solcher Wasch- und/oder Reinigungsmittel, nach einem Mehrstufenverfahren, bei dem die wenigstens überwiegend festen feinteiligen Inhaltsstoffe im plastifizierten Zustand zunächst zu schütt- und rieselfähigen Granulaten hoher Dichte verarbeitet und diese gewünschtenfalls unter Zusatz weiterer Inhaltsstoffe und/oder Tablettierungsmittel nachfolgend zu Preßlingen vorbestimmter Form und Größe verpreßt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der ersten Arbeitsstufe durch Strangpressen und Zerteilen der extrudierten Stränge Granulate aus wenigstens überwiegend festen Inhaltsstoffen der Wasch- und/oder Reinigungsmittel unter Zugabe von wasserlöslichen, wasseremulgierbaren und/

oder wasserdispergierbaren Plastifizier- und/oder Gleitmitteln in fließfähiger oder pastöser Form bei derart beschränkten Flüssigkeitsanteilen im Gesamtgemisch hergestellt werden, daß die Plastifizierung des zu agglomerierenden Gutes nur unter Einsatz hoher Arbeitsdrücke bei der Granulatbildung bewirkt wird und die Schneidfähigkeit der frisch extrudierten Stränge sichergestellt ist und daß diese Granulate – gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung zum rieselfähigen Gut – nachfolgend zu portionierten Preßlingen verpreßt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß unter Einsatz der primär gewonnenen Granulate portionierte Preßlinge mit einer Dichte hergestellt werden, die dem Granulatschüttgewicht wenigstens etwa gleicht oder darüber liegt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Arbeitsstufe Granulat mit Schüttgewichten von wenigstens 700 g/l, vorzugsweise oberhalb 800 g/l – z. B. im Bereich von etwa 850 bis 1000 g/l – hergestellt werden, die in der nachfolgenden Verpressung bevorzugt zu Formkörpern mit Dichten (g/cm<sup>3</sup>) von wenigstens 1, insbesondere von wenigstens 1,2 aufgearbeitet werden.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Granulierung mit Arbeitsdrücken oberhalb 30 bar, vorzugsweise von wenigstens 50 bar gearbeitet wird, wobei die Arbeitsdrücke für den Granulierungsvorgang insbesondere im Bereich von etwa 50 bis 200 bar liegen können, während für die nachfolgende Verpressung Drücke im Bereich von etwa 0,01 bis 3 kN/cm<sup>2</sup>, insbesondere im Bereich von etwa 0,1 bis 1,5 kN/cm<sup>2</sup> bevorzugt sind.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man im Rahmen der Granulierung als Plastifizier- und/oder Gleitmittel pastöse bis fließfähige Zubereitungen auf Basis wasserlöslicher bzw. wasseremulgierbarer Polymerverbindungen und/oder tensidischer Komponenten einsetzt, wobei entsprechende wäßrige und/oder wassermischbare Zubereitungen bevorzugt sind.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man übliche polymere und/oder tensidische Inhaltsstoffe von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln in fließfähiger Form und/oder in vorzugsweise hochkonzentrierter Abmischung mit Wasser oder wasserlöslichen organischen Flüssigphasen als Plastifizier- und Gleitmittel einsetzt, wobei fließfähige pastenförmige oder gelartige Zubereitungsformen mit Schmiercharakter bevorzugt sind.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß nichtionische und/oder anionische Tenside bzw. Tensidzubereitungen, die anionische Tenside insbesondere in Form hochkonzentrierter Pasten oder Gele, und/oder konzentrierte Lösungen von Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs, bevorzugt des Textilwaschmittelbereichs, als Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens etwa 40gew.-%ige, vorzugsweise wenigstens etwa 50gew.-%ige Tensidpasten bzw. -gele, die auch lösliche Polymerverbindungen enthalten können, als Gleit- und/oder

Plastifizierungsmittel enthalten können, als Gleit- und/oder Plastifizierungsmittel eingesetzt werden, wobei üblicherweise diese Pasten in Mengen nicht über etwa 12 Gew.-%, vorzugsweise von höchstens etwa 10 Gew.-% — bezogen jeweils auf Gesamt-  
mischung — eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man im Granulierschritt die plastifizierenden Hilfsmittel und gegebenenfalls zusätzlich geringe Flüssiganteile in solcher Menge einsetzt, daß mittels Verkneten unter hohen Drücken und gegebenenfalls einer mäßigen Temperaturanhebung im Mehrstoffgemisch die verdichtete formgebend preßbare und schneidfähige Beschaffenheit eingestellt, gleichzeitig seine Klebrigkeit aber so beschränkt wird, daß eine Verklebung der primär anfallenden Granulatformlinge miteinander verhindert werden kann.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des zu granulierenden Gutes an freiem, nicht gebundenem Wasser maximal etwa 12 Gew.-% beträgt und vorzugsweise im Bereich bis etwa 10 Gew.-%, insbesondere bei etwa 4 bis 8 Gew.-% liegt.

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Granulatbildung Massetemperaturen von etwa 75°C nicht überschreitet und vorzugsweise höchstens bei mäßig angehobenen Massetemperaturen, z. B. im Bereich von etwa 45 bis 60°C, arbeitet und durch Schockkühlung — insbesondere mittels Kaltluft — die austretenden plastifizierten Stränge vor und/oder während ihrer Zerteilung wenigstens oberflächlich abkühlt und antrocknet.

12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß im zu verdichtenden Stoffgemisch Mischungskomponenten mitverwendet werden, die durch immobilisierende Bindung eingesetzter Flüssiganteile, z. B. durch Bindung von Wasser als Kristallwasser, zur internen Trocknung des verdichteten Granulatkorns beitragen.

13. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß dem in der ersten Arbeitsstufe gebildeten granulatförmigen Gut vor seiner Granulierung und/oder vor seiner Verpressung Hilfsstoffe zur Erleichterung des Zerfalls der portionierten Formkörper in Wasser zugesetzt werden.

14. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Zerfallhilfsstoffe wasserquellbare Sprengmittel und/oder kaltlösliche Komponenten mit oder ohne Eigenwirkung im Reinigungsaktiven Wirkstoffgemisch eingesetzt werden.

15. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulate, insbesondere die Granulatoberfläche vor dem Verpressungsschritt mit Phlegmatisierungsmitteln zur Eindämmung einer vorzeitigen Niotensidquellung bei Wasserzutritt ausgerüstet werden, wobei bei Raumtemperatur oder wenigstens schwach erhöhten Temperaturen fließfähige Phlegmatisierungsmittel bevorzugt sein können.

16. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Phlegmatisierungshilfsmittel Paraffinöle, Esteröle, bei Raumtemperatur fließfähige höhere Alkohole und/oder deren Ether bzw. deren bei mäßig erhöhten Temperaturen schmelzende Homologen eingesetzt werden.

17. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 16, dadurch

gekennzeichnet, daß Kombinationen von Phlegmatisierungsmitteln zusammen mit Sprengmitteln und/oder kaltlöslichen Hilfsstoffen eingesetzt werden.

18. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Verpressung der vorgebildeten Granulate bzw. Granulatgemische enthaltenen Stoffmischungen bei Temperaturen von Raumtemperatur bis etwa 50°C, insbesondere im Bereich der Raumtemperatur erfolgt.

19. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform bzw. in beliebig anderer Raumform ausgebildet werden, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt sein kann.

20. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Preßlinge zum wenigstens überwiegenden Teil aus vorgebildeten Granulaten mit Korngrößen im Bereich von 0,2 bis 5 mm, vorzugsweise im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm aufgebaut werden, wobei der Einsatz von Rohgranulaten bevorzugt sein kann, die ohne wesentliche Abrundung aufgetrocknet worden sind.

21. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Preßlinge als Textilwaschmittel mit deutlich überhöhtem Gehalt an Waschmittelinhaltsstoffen, insbesondere an waschaktiven Tensidverbindungen, ausgebildet werden, wobei Textilwaschmittelkonzentrate mit Tensidgehalten bis etwa 35 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von etwa 15 bis 25 Gew.-% bevorzugt sein können, die insbesondere Abmischungen von Aniontensiden und nichtionischen Tensidverbindungen als tensidische Inhaltsstoffe aufweisen.

22. In Form portionierter Preßlinge ausgebildete Wasch- und/oder Reinigungsmittel für Haushalt und Gewerbe, insbesondere Textilwaschmittel, auf Basis miteinander verpreßter Primäragglomerate von Inhaltsstoffen solcher Wasch- und/oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens überwiegend aus einem Haufwerk von kornförmigen Granulaten (Primäragglomerate) aufgebaut sind, die überwiegend feste und gegebenenfalls beschränkte Mengen flüssiger Inhaltsstoffe solcher Wasch- und/oder Reinigungsmittel in inniger Abmischung mit aufgetrockneten wasserlöslichen, wasseremulgierbaren und/oder wasserdispergierbaren Zusatzkomponenten enthalten, die in konzentrierter wäßriger oder wassermischbarer Flüssigphase Schmiercharakter besitzen.

23. Preßlinge nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen, wasseremulgierbaren und/oder wasserdispergierbaren Mischungskomponenten im aufgetrockneten Preßling Bindenfunktionen aufweisen und bevorzugt homogen in der Kornstruktur verteilt sind.

24. Preßlinge nach Ansprüchen 22 und 23, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aufgetrocknete Komponente mit Bindemittelcharakter Tenside und/oder wasserlösliche bzw. wasseremulgierbare Polymerverbindungen enthalten.

25. Preßlinge nach Ansprüchen 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß sie eingearbeitete Sprengmittel und/oder kaltlösliche Zusatzstoffe mit oder ohne Eigenwirkung im Wasch- bzw. Reinigungsprozeß enthalten, wobei der Anteil dieser Zuschlag-

stoffe vorzugsweise nicht mehr als etwa 15 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als etwa 10 Gew.-% (bezogen jeweils auf Preßlinggesamtgemisch) ausmacht.

26. Preßlinge nach Ansprüchen 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit beschränkten Mengen – vorzugsweise nicht mehr als etwa 10 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als etwa 5 Gew.-% (bezogen auf Preßlinggesamtgewicht) – an fließfähigen und/oder bei mäßig erhöhten Temperaturen schmelzenden oleophilen Hilfsstoffen versetzt sind.

27. Preßlinge nach Ansprüchen 22 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß sie Dichten ( $\text{g/cm}^3$ ) von wenigstens 1, insbesondere im Bereich von etwa 1,1 bis 1,4 aufweisen.

28. Preßlinge nach Ansprüchen 22 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Mehrzahl von Granulaten unterschiedlicher Zusammensetzung gewünschtenfalls unter Mitverwendung beschränkter Mengen nicht granulierter, insbesondere fester feinteiliger Zusatzstoffe aufgebaut sind.

29. Preßlinge nach Ansprüchen 22 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß sie die wenigstens überwiegende Menge der nichtionischen Tenside nur in einem Anteil der miteinander verpreßten Primärgranulate enthalten.

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —